

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 13 326 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 13 326.8
㉔ Anmeldetag: 21. 4. 87
㉕ Offenlegungstag: 29. 10. 87

⑤ Int. Cl. 4:
B01 J 2/00

A 01 N 25/12
A 01 N 43/58
// (A01N 25/12,
43:50)A01N 47:12,
43:76,37:34,37:32,
59:00,43:68,47:34,
43:88,47:26,43:58,
47:30,37:22,43:42,
47:10,29:02

Behördeneigentum

DE 37 13 326 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
25.04.86 DE 36 14 037.6

㉚ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉚ Erfinder:
Wigger, August, Dr., 6708 Neuhofen, DE; Jäger,
Karl-Friedrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

⑤4 **Sprühgetrocknete Wirkstoffgranulate und Verfahren zu ihrer Herstellung**

Wasserlösliche oder wasserdispersierbare Wirkstoffgranulate, insbesondere für Zwecke des Pflanzenschutzes, erhält man durch Sprühtrocknen von vorzugsweise wässrigen, hilfsmittelhaltigen Wirkstoffkonzentraten, die außerdem eine geringe Menge Ammoniumbicarbonat oder -nitrit enthalten.

DE 37 13 326 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierbaren Wirkstoffgranulaten, insbesondere für Zwecke des Pflanzenschutzes, durch Sprühtrocknen von vorzugsweise wäßrigen, hilfsmittelhaltigen Wirkstoffkonzentraten, die als Hilfsmittel Ammoniumcarbonat oder -nitrit enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Ammoniumcarbonat bzw. -nitrit weniger als 2 Gew.% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Ammoniumcarbonat oder -nitrit 1 Gew.% oder weniger beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lufttemperatur 120 bis 220°C am Trocknereingang beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, angewendet auf die Herstellung von Chloridazon enthaltenden Granulaten.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirkstoffkonzentrat einen Wassergehalt, bezogen auf die Gesamtmenge, von nicht mehr als 75 Gew.% aufweist.
6. Im wesentlichen aus Kohlkugeln bestehendes Wirkstoffgranulat, erhältlich nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 5.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft feste, in Wasser leicht dispergierbare Pflanzenschutzmittelzubereitungen in Form von Granulaten.

Zur landwirtschaftlichen Anwendung werden sowohl feste als auch flüssige Wirkstoffzubereitungen (Formulierungen) angeboten. Aus den Formulierungen werden zusammen mit Wasser Spritzbrühen bereitet. Die Art der Formulierung richtet sich in erster Linie nach den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Wirkstoffe.

Vielfach werden sog. "wetable powder" (WP), also mit Wasser dispergierbare Pulver angeboten. Das Pulver wird vom Anwender in Wasser eingerührt, wobei eine Klumpenbildung durch vorheriges Anteigen verhindert werden soll. Um eine ausreichende Schwebefähigkeit zu erzielen, müssen solche Pulver sehr feinkörnig sein (Teilchengröße um 5 µm). Dies führt bei der Anwendung meist zu unangenehmem Staubanfall und zu schlechten Fließeigenschaften, die eine unvollständige Entleerung der Behälter und eine schlechte Dosierung des Pulver zur Folge haben.

Deshalb werden häufig hochkonzentrierte Suspensionen ("suspension concentrate", SC oder auch "flowable") als flüssige Formulierungen angeboten. Diese Formulierungen lassen sich zwar leichter zu Spritzbrühen verarbeiten, haben aber bei langen Lagerzeiten Sedimentationsprobleme und die leeren Flüssigkeitsbehälter sind nicht ohne Probleme zu beseitigen.

Gute Anwendungseigenschaften — d. h. kein Staub, leichte Verpackung, gute Dosierbarkeit — haben mehr oder minder grobkörnige Granulate, die sich rasch und vollständig in Wasser auflösen bzw. dispergieren lassen müssen, damit die Spritzbrühe die Verteilersysteme des Spritzgeräts nicht verstopft.

Es ist bekannt, daß wasserdispergierbare Granulate (WG) durch mischende und rollende Bewegung des zu granulierenden Materials in entsprechenden Apparaturen unter gleichzeitiger Zugabe geringer Mengen an Flüssigkeit (Wasser bzw. Wasser und organische Lö-

sungsmittel) gebildet werden.

Ein anderes Verfahren ist, dem zu granulierenden Material in einer Granuliertrommel soviel Granuliertlüssigkeit zuzugeben, daß die Gleichgewichtsfeuchte dieses Materials überschritten wird, und anschließend das erhaltene Produkt wieder bis auf oder unter die Gleichgewichtsfeuchte herunterzutrocknen.

Bekannt ist die Herstellung von wasserdispergierbaren Granulaten durch Tablettierung von Pulvermischungen oder durch Pressen von Pulvermischungen. Das Extrudieren angefeuchteter Pulvermassen mit nachfolgender Trocknung kann ebenfalls zur Herstellung wasserdispergierbarer Granulate angewendet werden. Außerdem wurde bereits die Herstellung von wasserdispergierbaren Granulaten nach dem Wirbelschichtverfahren beschrieben. Hierbei wird das fein zerteilte Material mit einer wäßrigen Lösung besprüht, die ein Bindemittel enthält.

Schließlich ist die Sprühtrocknung von wäßrigen Zubereitungen von Wirkstoffen (unter Mitverwendung geeigneter Hilfsmittel) eine vorteilhafte Methode, auch große Mengen von Wirkstoffen in feinteilige Granulate zu überführen. Ein Überblick mit ausführlichen Angaben zur Technologie dieser Methode ist z. B. K. Masters, Spray Drying Handbook, 4. Aufl., London, 1985 zu entnehmen.

Nachteilig an allen bekannten Verfahren ist, daß sie im allgemeinen schwierig zu steuern sind, da viele Parameter bei der Herstellung zu beachten sind. Man erhält in vielen Fällen zu lockere Materialien, deren Schüttgewicht gering ist und die deshalb ein verhältnismäßig großes Packvolumen besitzen. Darüber hinaus neigen auch Granulate zur Staubbildung und lassen sich nicht immer ohne Schwierigkeiten in wäßrigem Medium dispergieren oder lösen, da ihre Dichte niedriger ist als diejenige des Wassers. Ungünstig ist auch, daß die Granulate häufig ein sehr breites Korngrößenspektrum besitzen.

Nun ist es aus der DE-A-19 32 583 bekannt, pharmazeutische, temperaturempfindliche Wirkstoffe in Form von Pulvern aus wäßrigen Konzentraten zu gewinnen, die Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumbicarbonat enthalten.

Der Versuch, dieses Verfahren auf die Herstellung von Pflanzenschutzmittel-Granulaten zu übertragen, hat jedoch ergeben, daß mit den angegebenen, an sich schon geringen Mengen an Ammoniumsalzen das Verfahren nicht ausführbar ist, weil, wie die DE-A-19 32 583 auch angibt, feinteilige Pulver anstelle der gewünschten, staubarmen Kugeln erhalten werden.

Außerdem hat sich gezeigt, daß der technische Aufwand bei der Sprühtrocknung bereits erheblich zunimmt, wenn mehr als etwa 1 bis 2% Bicarbonat verwendet wird, da in diesem Fall entsprechende Ammoniakmengen aus der Trockner-Abluft entfernt werden müssen.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, dispergierbare Wirkstoffgranulate für die Zwecke des Pflanzenschutzes durch Sprühtrocknen von vorzugsweise wäßrigen, hilfsmittelhaltigen Wirkstoffkonzentraten herzustellen, die bei gleichmäßiger Korngröße, also enger Korngrößenverteilung dichte, beim Versand nicht zerfallende und somit auch später nicht staubende Massen darstellen und sich bei der Herstellung der Spritzbrühe gleichmäßig, schnell und ohne Klumpenbildung auflösen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Wirkstoffkonzentrat weniger als 2 Gew.% be-

zogen auf das Konzentrat Ammoniumhydrogencarbonat (Ammoniumbicarbonat, ABC) oder Ammoniumnitrit zugesetzt wird. Für die Erzielung eines guten Ergebnisses ist weiterhin Art und Menge der Hilfsstoffe von Einfluß. Als besonders günstig hat sich erwiesen, wäßrige Zubereitungen des Wirkstoffs der Sprühtrocknung zuzuführen, die neben dem erfindungsgemäßen Zusatz von Ammoniumbicarbonat oder -nitrit als Hilfsmittel mindestens 10 Gew.%, bezogen auf den Wirkstoff, eines Ligninsulfonats enthalten. Bevorzugt sind Ligninsulfonsäurequalitäten, die möglichst hochmolekular sind und einen Sulfonierungsgrad (mol Einheiten Sulfonsäure je Grundmol Einheiten Phenol) von unter etwa 0,8, bevorzugt 0,3 bis 0,5 aufweisen. Sie können aus dem Produkt, das bei der Gewinnung z. B. von Sulficellulose anfällt, durch teilweises Desulfonieren erhalten werden.

Die Wirkung der Erfindung zeigt sich darin, daß zum Unterschied von den ohne Ammoniumbicarbonat bzw. -nitrit hergestellten relativ kleinen, einseitig oder eingefallenen oder polyedrisch begrenzten Granulatkügelchen oder dem amorphen Pulver, das bei Zusatz von zuviel Bicarbonat erhalten wird, die mit wenig Ammoniumbicarbonat oder -nitrit hergestellten eine ausgeprägte Kugelgestalt haben und in ziemlich einheitlicher Partikelgröße und völlig staubfrei anfallen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate zeigten überraschenderweise ein hervorragendes Desintegrationsverhalten in wäßrigem Medium. Die Granulate zerfielen innerhalb kurzer Zeit praktisch vollständig unter Bildung einer feinteiligen Dispersion.

Die Granulate selbst enthalten übrigens, wie man leicht sieht, im Gegensatz etwa zu Brausetabletten, nur noch geringe Mengen an Ammoniumsalz, da dieses ähnlich dem bekannten Vorgang bei der Herstellung von Backwaren mittels Backpulver während des Erhitzens ohne größere Rückstände zerfällt. Es wird angenommen, daß die Granulate, die äußerlich eine glatte Oberfläche aufweisen, durch Aufblähung innerlich porös sind.

Die erfindungsgemäß für die Sprühtrocknung bestimmten wäßrigen Konzentrate enthalten i. a. weniger als 1, für praktische Zwecke etwa 0,3 bis 0,7 Gew.% Ammoniumbicarbonat oder -nitrit.

Typische Wirkstoffkonzentrate enthalten i. a. bis zu 75 Gew.% Wasser, bis zu 50 Gew.% Wirkstoff und bis zu 30 Gew.% eines Salzes einer Ligninsulfonsäure.

Typische Konzentrate haben beispielsweise folgende Zusammensetzung:

5 bis 50 Gew.% Wirkstoff,
0,5 bis 30 Gew.% Ligninsulfonat,
10 bis 75 Gew.% Wasser,
0,1 bis 1 Gew.% Ammoniumbicarbonat,
wobei sich die vorstehenden Angaben jeweils zu 100 Gew.% für das Konzentrat ergänzen.

Sie können ferner ohne Anrechnung auf diese Zusammensetzung noch Füll-, Streck- oder Trägerstoffe, Verdünnungsmittel nichtflüchtiger Art, Farbstoffe, Bindemittel und andere übliche Hilfsstoffe enthalten.

Als Wirkstoffe i. S. der Erfindung eignen sich solche Insektizide, Fungizide, Herbizide, Wachstumsregulatoren, Düngestoffe, die der Sprühtrocknung zugänglich sind, sei es für sich oder in Verbindung mit Träger- oder anderen Hilfsstoffen. Es kann sich evtl. um flüssige oder niedrigschmelzende, bevorzugt aber um feste, bei einer Temperatur oberhalb von 100°C schmelzende Stoffe handeln.

Beispielsweise kommen folgende Wirkstoffe in Betracht:

1. Fungizide

- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
- Zink-[N,N'-ethylen-bis(dithiocarbamat)]
- 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion
- 2,4,5,6-Tetrachloro-isophthalo-dinitril
- N-Trichloromethylthio-tetrahydrophthalimid
- Schwefel
- 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
- Tetramethyl-thiuramdisulfid
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol
- 2,4-Dichlor-6-(2-chloranilin)-1,3,5-triazin

2. Herbizide

- 3-Isopropyl-(1H)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxid
- 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril
- 5-Amino-4-chlor-2-phenyl(2H)-pyridazinon
- 2-Chlor-4-methylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Trifluormethyl-4,5-dichlor-benzimidazol
- N(4-Chlorphenyl)-N'-methyl-N'-butin-1-yl-3-harnstoff
- N-Methoxymethyl-α-chloracet-2,6-diethyl-anilid
- 3-Amino-2,5-dichlor-benzoesäure
- N-(3,4-Dichlor-phenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff
- 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylen-uracil
- 3,7-Dichlor-8-chinolincarbonsäure
- 7-Chlor-3-methyl-8-chinolincarbonsäure

3. Insektizide

- 1,2,3,4-10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-(endo-exo)-5,8-dimethanonaphthalin
- 1,2,3,4,5,6,7,8,8-Octachlor-3a,4,7a-tetrahydro-4,7-methano-phthalan
- 6-Chlor-3,4-xylyl-N-methylcarbammat
- 1-Naphthyl-N-methylcarbammat
- 4-Benzothieryl-N-methylcarbammat
- 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-N-methylcarbammat
- 4-Chlorphenyl-2,4,5-trichlorphenyl-sulphon
- 4-Chlorphenyl-2,4,5-trichlorphenyl-azosulfid
- 2-(p-tert.-Butyl-phenoxy)-1-methylethyl-2-chlorethyl-sulfit
- 6-Methyl-chinoxalin-2,3-dithio-carbonat

Besonders bewährt i. S. der Erfindung hat sich das Verfahren zur Herstellung von Granulaten, die das Herbizid Chloridazon enthalten, wie das nachstehende Beispiel zeigt.

Beispiel

65 Gew.-Teile Chloridazon, 2 Gew.-Teile Alkylarylsulfonat, 2 Gew.-Teile Ammoniumhydrogencarbonat und 30 Gew.-Teile Na-Ligninsulfonsäure werden gemischt, in der gleichen Menge Wasser dispergiert und die entstehende Suspension mit einer Rührwerkskugelmühle zerkleinert. Nach der Trocknung im Sprühturm bei 180°C Eingangstemperatur der Trocknungsluft entstehen Granulate, die schnell und vollständig dispergieren.

ren. Daher resultiert eine gute Schwebefähigkeit von über 80% in Wasser und die Spritzbrühe kann problemlos mittels Spritzgerät ausgebracht werden.

Vergleich

5

Verfährt man, wie vorstehend angegeben, unterläßt jedoch den Zusatz von Ammoniumhydrogencarbonat, so beträgt die unter gleichen Bedingungen gemessene Schwebefähigkeit deutlich weniger als 80%. Bei unmittelbarer Befüllung des Spritzgeräts, d. h. mit nicht filtrierter Spritzbrühe treten bereits nach kurzer Zeit Störungen durch Verstopfen des Siebeinsatzes ein. Hierdurch wird verhindert, daß die Spritzflüssigkeit gleichmäßig verteilt werden kann.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65